

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

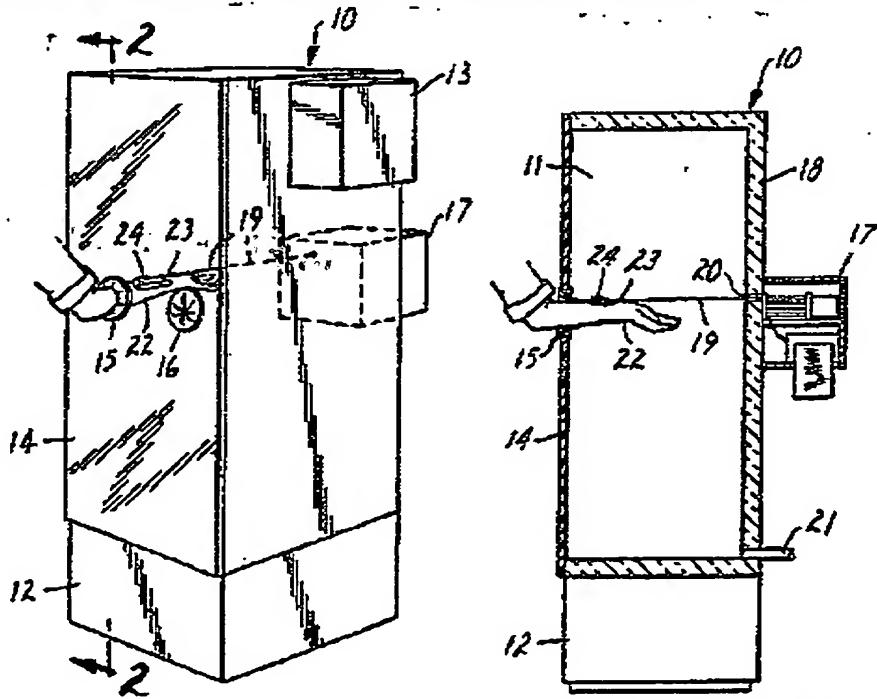


(b)

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(S1) International Patent Classification ³ : A61L 15/06; C09J 3/14 C08L 33/08; C08F 299/02		A1	(11) International Publication Number: WO 84/03837 (13) International Publication Date: 11 October 1984 (11.10.84)
(21) International Application Number: PCT/US84/00506		(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (European patent), BR, CN (European patent), DE (European patent), FR (European patent), GB (European patent), JP, LU (European patent), NL (European patent), SE (European patent).	
(22) International Filing Date: 6 April 1984 (06.04.84)		Published <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(31) Priority Application Number: 482,991			
(32) Priority Date: 7 April 1983 (07.04.83)			
(33) Priority Country: US			
(71) Applicant: MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY [US/US]; 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133 (US).			
(72) Inventors: SNYDER, William, R. ; SPENCE, Cheryl, L. ; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133 (US).			
(74) Agents: SPRAGUE, Robert, W. et al.; Office of Patent Counsel, Minnesota Mining and Manufacturing Company, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133 (US).			

(54) Title: ADHESIVE AND ADHESIVE-COATED SHEET MATERIAL FOR MOIST SKIN



(57) Abstract

A pressure-sensitive adhesive and a pressure-sensitive adhesive-coated sheet material exhibiting an initial dry skin adhesion value of at least about 0.75 Newton per 100 millimeters of width, a dry skin adhesion value after 48 hours of not more than about 12 Newtons per 100 millimeters of width, and a moist skin adhesion value of at least about 2.2 Newtons per 100 millimeters of width.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報 (A)

昭60-500992

⑬ 公表 昭和60年(1985)7月4日

⑪ Int. Cl. *	識別記号	序内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	部門(区分) 1 (2)
A 61 L 15/06		6779-4C			
// C 08 F 299/02		8118-4J			
C 08 J 3/14		7102-4J			

(全 15 頁)

④ 発明の名称 湿り皮膚用の接着剤および接着剤コートドシート材料

⑤ 特願 昭59-501752

⑥ 出願 昭59(1984)4月6日

⑦ 翻訳文提出日 昭59(1984)12月6日

⑧ 国際出願 PCT/US84/00506

⑨ 國際公開番号 WO84/03837

⑩ 國際公開日 昭59(1984)10月11日

優先権主張 ⑪ 1983年4月7日 ⑫ 米国(US) ⑬ 482991

④ 発明者 スナイダー, ウィリアム アー アメリカ合衆国 55133 ミネソタ州, セント ポール, ビー. オー. ポツクス 33427

④ 発明者 スペンス, チエリル エル アメリカ合衆国 55133 ミネソタ州, セント ポール, ビー. オー. ポツクス 33427

④ 出願人 ミネソタ マイニング アンド アメリカ合衆国 55133 ミネソタ州, セント ポール, 3エム センター ビー. オー. ポツクス 33427

カンパニー

④ 代理人 弁理士 浅村 皓 外2名

④ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

50

51

請求の範囲

(1) 支持体とその一主表面の少なくとも一部を被う本質的に次のような共重合されたA、BおよびC単量体からなる共重合体からなる感圧性接着剤組成物の被膜を有する常温で粘着を感圧性接着剤コートドシート材料：

Aは非第三アルコールのアクリル酸エステル類水性単量体であり、該アルコールは4～約14個の炭素原子を有する；

Bは該A単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドン以外であり、B単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約5～30重量%である；そして

Cは該AおよびB単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも1種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択され、C単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約0.5～30重量%である；

但し、該A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成する

ように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合せは該シート材料に巾100mm当たり少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾100mm当たり約1.2ニュートン以下の48時間乾燥皮膚接着強さ、および巾100mm当たり少なくとも約2.2ニュートンの湿り皮膚接着強さを与えるようなものである。

(2) 本質的に次のような共重合されたA、BおよびC単量体からなる共重合体からなる常温で粘着を感圧性接着剤：

Aは非第三アルコールのアクリル酸エステル類水性単量体であり、該アルコールは4～約14個の炭素原子を有する；

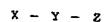
Bは該A単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドン以外であり、B単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約5～30重量%である；そして

Cは該AおよびB単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも1種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択され、C単量体の量は共重合体中の全単量体の総

重量の約0.5～3.0重量%である；

但し、該A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成するように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合せは巾1.00mm当り少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾1.00mm当り約1.2ニュートン以下の4.8時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾1.00mm当り少なくとも約2.2ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する接着剤コーティングシート材料を提供するようなものである。

(3) 該B単量体が一般式



(式中、

Xは該A単量体と共に重合し得るビニル基であり；Yは2価の結合基であり；そして

Zは共重合条件下で本質的に非反応性のポリエーテルからなる1価の高分子部分である)

を有する親水性高分子単量体であり；そして該重合主鎖は該高分子部分を側鎖基として有する、請求の範囲第1項のシート材料。

(4) 該シート材料が巾1.00mm当り少なくとも約3ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する、請求の範囲第3項の接着剤コーティングシート材料。

(5) 該シート材料が巾1.00mm当り少なくとも約4ニュートンの湿り皮膚接着強さを有する、請求の範囲

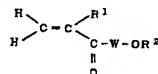
特表昭60-500092(2)

第3項の接着剤コーティングシート材料。

(6) 該シート材料が巾1.00mm当り少なくとも約2ニュートンの乾燥皮膚接着強さを有する、請求の範囲第5項の接着剤コーティングシート材料。

(7) 該シート材料が巾1.00mm当り約8ニュートン以下の4.8時間後乾燥皮膚接着強さを有する、請求の範囲第5項の接着剤コーティングシート材料。

(8) 該B単量体が次のよう式



(式中、R¹は水素またはメチルであり；R²は水素、低級アルギル、フェニルまたは置換フェニルであり；そしてWは反復アルコキシド単位2～約250個を有する2価のポリ(アルキレンオキシド)基であり、ポリ(エチレンオキシド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基、エチレンオキシド・プロピレンオキシドコポリマー基、およびポリテトラヒドロフラン基からなる群から選択され、WはW中に含有されている末端臓素原子を介してカルボニル基に共有結合されている)を有するものである、請求の範囲第3項の接着剤コーティングシート材料。

(9) 該親水性単量体Aの重量が該共重合体中の全単量体の総重量の約5～9.5%である、請求の範囲

項の接着剤コーティングシート材料。

01 該親水性高分子単量体Bの重量が該共重合体中の全単量体の総重量の約1.0～2.0%である、請求の範囲第3項の接着剤コーティングシート材料。

02 該極性単量体Cの重量が該共重合体中の全単量体の総重量の約5～2.0%である、請求の範囲第3項の接着剤コーティングシート材料。

03 該支持体が不織布、織布、織物、紙、または合成フィルム支持体である、請求の範囲第3項の接着剤コーティングシート材料。

03 該B単量体が一般式



(式中、

Xは該A単量体と共に重合し得るビニル基であり；Yは2価の結合基であり；そして

Zは共重合条件下で本質的に非反応性のポリエーテルからなる1価の高分子部分である)

を有する親水性高分子単量体であり；そして該重合主鎖は該高分子部分を側鎖基として有する、請求の範囲第2項の接着剤。

明細書

湿り皮膚用の接着剤および接着剤コーティングシート材料

技術分野

本発明は常温で粘着な感圧性接着剤組成物およびそこでコートされたシート材料に関する。

発明の背景

乾燥皮膚に対する接着力の臨界的要求は使用される接着剤の結合形成能および結合破壊能に多大の制限を加えている。皮膚に対する初期接着力が満足されねばならぬばかりでなく、長時間にわたる密着性が必要であり、これは配下の皮膚の運動に耐えられるように比較的高い剪断接着力を要求する。皮膚に過する接着力を与えると云う課題は接着剤が皮膚を傷つけたり刺激したりせざるにはがされるべきでありしかも接着泡等を皮膚からはずさざと皮膚上に残存物を残すべきでないと云う要求によつてさらに複雑になる。工業用および家庭用用途の要求を全て満足する感圧性接着剤は皮膚に対する接着力も含めて医療用または外科用用途に使用すべき接着剤の要求には概して適しない。市販の感圧性接着剤のうち選択されたわずかなものだけがかかる用途に関して実際には完全に受け入れられる。

皮膚に適用すべき接着剤は皮膚上に見い出される湿

気を体験することが予想される。湿気は皮膚または配下の細胞も含めて生理学上の変化の結果として体験されるかも知れない。例えば、接着剤は接着包帯等の適用前に皮膚の上にあつた又はかかる適用後に現われた発汗または細胞または癌の分泌液を体験するかも知れない。湿気はまた、接着包帯または外科切開用被布を皮膚に適用する前に皮膚を清浄する結果として接着剤に体験されるかも知れない。現状では一般にかかる適用前に皮膚を完全に乾燥させることが要求されている。湿気はさらに接着包帯等の箇所の他の皮膚を日常的に清浄する間に体験されるかも知れない。最後に、接着剤は例えば空気によつて運ばれた水分の皮膚上での蒸発を含めて環境上の変化の結果として湿気を体験するかも知れない。

乾燥皮膚に使用することを意図された接着剤の結合形成および結合破壊の要求が接着剤の覆り皮膚に対する適切な付着と云う要求を付加されることによつて一層過度になつた場合、接着剤の物理的性質を約合せることは極めて重大になる。接着剤は適切な剪断接着力と剥離容易性を維持したまゝ覆り皮膚に適する接着性と云う全く異なる性質を示さなければならぬ。さらに、多様な用途に有効であるためには、その接着剤は乾燥皮膚に適する接着性と云う性質を保有すべきである。かかる多角性は接着剤が疎水性と親水性の適当な約合いを示すことを要求する。

単量体であり、そのアルコールは4～約14個の炭素原子を有する；

BはA単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドン以外であり、B単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約5～30重量%である；そして

CはAおよびB単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも1種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択され、C単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約0.5～30重量%である；

但し、A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成するように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合せはシート材料に巾100mm当り少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾100mm当り約1.2ニュートン以下の48時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾100mm当り少なくとも約2.2ニュートンの覆り皮膚接着強さを与えるようなものである。

本発明はまた、本質的に次のような共重合されたA、BおよびC単量体からなる新規な接着性共重合体を提

特表昭60-500992(3)

アクリル系感圧性接着剤は多年知られており、医療または外科的用途も含めて多くの分野に用途を見い出している。かかる接着剤の中でも注目に値するものは米国特許第2,884,126号／再発行第2,490,6号(ウルリッヒ)の概して疎水性のアクリル共重合体の或るものであり、それは米国特許第3,121,021号(コペランド)の通気性の外科用接着テープのような外科用テープに用いられている。これ等接着剤およびテープはそれ等を多數の医療および外科用用途に首尾よく使用できるようにさせる多數の望ましい属性を示す一方で、湿り皮膚に対するそれ等の接着性には改善の余地がある。

このように、乾燥皮膚に対する適する接着性、適する剪断強さ、接着剤の割型なしで皮膚からの剥離容易性、および皮膚料上の許容性と云う性質を保有すると同時に覆り皮膚に対する改善された接着性を示す感圧性接着剤(および感圧性接着剤コーティングシート材料)が必要とされている。

発明の概要

本発明は支持体とその一主表面の少なくとも一部を復う本質的に次のような共重合されたA、BおよびC単量体からなる共重合体からなる感圧性接着剤組成物の被膜を有する新規な感圧性接着剤コーティングシート材料を提供する；

Aは非第三アルコールのアクリル酸エステル疎水性

供する；

Aは非第三アルコールのアクリル酸エステル疎水性単量体であり、そのアルコールは4～約14個の炭素原子を有する；

BはA単量体と共重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり且つアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドン以外であり、B単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約5～30重量%である；そして

CはAおよびB単量体と共重合し得る極性単量体少なくとも1種であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択され、C単量体の量は共重合体中の全単量体の総重量の約0.5～30重量%である；

但し、A、BおよびC単量体は重合主鎖を形成するように共重合され、そしてA、BおよびC単量体の組合せは巾100mm当り少なくとも約0.75ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さ、巾100mm当り約1.2ニュートン以下の48時間後乾燥皮膚接着強さ、および巾100mm当り少なくとも約2.2ニュートンの覆り皮膚接着強さを有する接着剤コーティングシート材料を提供

するようなものである。

好ましいA単量体は親水性高分子単量体であり、そして好ましい親水性高分子単量体は一般式

X - Y - Z

(式中、

XはA単量体と共に重合し得るビニル基であり；

Yは2価の結合基であり；そして

Zは共重合条件下で本質的に非反応性のポリエーテルからなる1価の高分子部分である)

を有する。

本発明の感圧性接着剤および感圧性接着剤コートシート材料は皮膚に対する接着性も含めて医療および外科用用途に特に有効ならしめる約合いのとれた性質を示す。この接着剤および接着剤コートシート材料は湿り皮膚に適切に付着する。さらに、この接着剤および接着剤コートシート材料は皮膚に対する接着性も含めて用途に適する接着剤および接着剤コートシート材料に要求される属性の全てを有している。特に、これ等接着剤および接着剤コートシート材料は乾燥皮膚に対して適切な初期接着力を示し、そして皮膚を損傷したり皮膚に望ましくない刺激を与えることなく皮膚から剥離される。

さらに、本発明の好ましい接着剤および接着剤コートシート材料は巾100mm当たり少なくとも約3ニュートンの湿り皮膚接着強さを示す。最も好ましい接

つてのみ与えられる。

本発明の接着剤および接着剤コートシート材料によって示された性質の望ましい約合いは単一の感圧接着性共重合体を用いて達成される。従つて、移行することによって配下の皮膚を剥離したり接着性能を害なうことがある又は他の成分との非相溶性による配合問題を起こすことがある添加剤を必要としない。

本発明の接着剤は望ましく具体化されてもよく、本発明の接着剤コートシート材料は例えば皮膚に貼付けることを意図された接着テープ、接着ストリップ、剥包帯、モニター用もしくは神経刺激用電極、または外科用滅菌布のようなものに望ましくは具体化されてもよい。かかるテープ、ストリップ、包帯、電極および滅菌布は乾燥皮膚にも又は湿つた(もしくは湿りになることが予想される)皮膚にも使用されることがあるので多角的であろう。

図面の簡単な説明

第1図は湿り皮膚接着性能を測定するために有効な恒温/温チャンバーの断視図であり；そして

第2図は第1図のライン2-2に実質的に沿つた横断面図であり、いくつかの部品が完全に示されている。

発明の詳細

本明細書および請求の範囲に使用されている用語「低級アルキル」は1～約6個の炭素原子を有する直鎖または枝分れ鎖アルキル基を表わす。好ましい「低

特表昭60-500992(4)

接着剤および接着剤コートシート材料は100mm当たり少なくとも約4ニュートンの湿り皮膚接着強さを示すので、従来巷に問題のあつた分野にも有効になる。これ等接着剤および接着剤コートシート材料のものはまた巾100mm当たり少なくとも約2ニュートンの初期乾燥皮膚接着強さおよび/または巾100mm当たり約8ニュートン以下の48時間後の初期乾燥皮膚接着強さを示す。

本発明の接着剤および接着剤コートシート材料によって示された性質の望ましい約合いは感圧接着性共重合体の合成における特定タイプの単量体の選択およびその特定量の使用から付与される。先に述べた通り、接着性共重合体は親水性単量体A、親水性単量体Bおよび直鎖単量体Cからなる。A単量体は共重合体の親水性に寄与すると共にC単量体との組合わせで乾燥皮膚に適する接着性能を示す多角な感圧性接着剤を提供すると考えられる。B単量体は共重合体の親水性に寄与すると共に接着剤共重合体を可塑化すると考えられる。B単量体の含有は湿り皮膚に適する接着性を示す接着剤を生ぜしめる。最後に、C単量体は共重合体を強化することによって適する内部(収集)強さを付与し、且つ共重合体の親水性に寄与すると考えられる。乾燥皮膚に適する適切な初期接着力、適切な剥離容易性および湿り皮膚に適する適切な接着力を示す接着剤共重合体は単量体およびその他の適切な選択によ

級アルキル」基は1～約4個の炭素原子を有する。

先に指摘したように、感圧接着性共重合体のA単量体は非第三アルコールの疎水性アクリル酸エステルであり、そのアルコールは4～約14個の炭素原子、好ましくは約6～約12個の炭素原子を有する。非第三アルコールはアルキルアルコールであることが好ましい。A単量体に関する用語「疎水性」の使用によって、A単量体は水に対する実質的親和性を欠くことを意味される。

A単量体として用いるのに適する単量体の例は1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール等のような非第三アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。好ましいA単量体はイソオクチルアルコールとアクリル酸のエステルである。

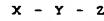
感圧接着性共重合体は单一型のA単量体からなつてもよいし又は2種以上異なるA単量体からなつ

ていてもよいことを理解すべきである。

感圧性接着剤の単量体BはAおよびC単量体と共に重合し得るビニル基を有する親水性単量体であり、そしてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル置換アクリルアミドおよびN-ビニル-2-ピロリドン以外である。B単量体に関する用語「親水性」の使用によつて、B単量体は水に対する実質的親和性を有することを意味される。B単量体はAおよびC単量体と共に重合し得るビニル基を唯一個有することが好ましい。

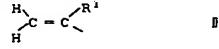
先に指摘したように、単量体Bは好ましくは単量体に必要な親水性を付与する親水性部位を複数有する親水性高分子単量体である。

また、先に指摘したように感圧接着性共重合体の単量体Bは最も好ましくは一段式I



(式中、XはAおよびC単量体と共に重合し得るビニル基であり、Yは2価の結合基であり、そして2は感圧接着性共重合体の生成に用いられるラジカル開始共重合条件の下で本質的に非反応性であるポリエーテルからなる1価の高分子部分である)の親水性高分子単量体である。

上記式IのB単量体の好ましいX基は一段式II



ド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーの基である。

種々のB単量体が市販されている。例えば、過することが判明した市販のB単量体はサルトマーカンパニー、ウエストチエスター、PAから商品名「SR-256」で入手できる2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート;モノマー-ポリマー&ダジヤクタラボラトリーズ インコードレーテッド、トレボウス、PAから商品名「AB8816」で入手できるメトキシポリ(エチレンオキシド);アクリレート;ポリサイエンスインコードレーテッド、ワーリントン、PAからそれぞれ商品名「AB16664」、「AB16665」および「AB16666」で入手できる200ドルトン、400ドルトン、および1000ドルトンのメトキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート;ポリサイエンスインコードレーテッド、ワーリントン、PAから商品名「AB16712」で入手できるヒドロキシポリ(エチレンオキシド);メタクリレートである。

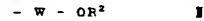
市販の出発物質と適宜方法を用いて他の好ましいB単量体を合成してもよい。例えば、式IIのBが低級アルキルである好ましいB単量体はアクリル酸やメタクリル酸のようなく、 β -不飽和カルボン酸を等モル量のポリ(低級アルキレンオキシド)のモノアルコール

特表昭60-500992(5)

(式中、R¹は水素原子またはメチル基である)を有するものである。

上記式IのB単量体の好ましいY基は- $\overset{\circ}{C}$ -基(即ち、2価のカルボニル基)である。

上記式IのB単量体の好ましいZ部分は一段式III



(式中、R²は水素、低級アルキル、フェニルまたは置換フェニルであり;そしてWは反復アルコキシ単位2-約250個を有する2価のポリ(アルキレンオキシド)基であり、ポリ(エチレンオキシド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基、エチレンオキシド・プロピレンオキシドコポリマー基、およびポリテトラヒドロフラン基からなる群から選択され、WはW中に含有されている末端酸素原子を介してカルボニル基に共有結合されている)の1価ポリエーテルである。式Iの最も好ましいB単量体において、式IIIの1価ポリエーテルはW部分に含有されている末端酸素原子を介してカルボニル基(即ち、Yが2価カルボニルである場合)に共有結合されている。

好ましくは、式IIIのW部分は約5-250個の反復アルコキシ単位を含有している。より好ましくは、W部分は約5-125個の反復アルコキシ単位を有している。最も好ましくは、W部分は約5-25個の反復アルコキシ単位を有している。

式IIIの最も好ましいW部分はポリ(エチレンオキシ

ルと反応させることによって合成されてもよい。エステル化反応は一般に有機溶剤中で無水条件下で行われ、その有機溶剤はエステル化反応の進行時に生ずる水と共に副産物を生成するものが好ましい。過する溶剤はトルエンである。一般に、アルコールを有機溶剤と組合させてから、それに不飽和カルボン酸が添加される。アルコールが低温で固体である場合には、不飽和カルボン酸の添加前に加熱によってまず溶解される。反応はパラトルエンスルホン酸のような堅性酸と銅粉末のような遊離基抑制剤の存在下で行われる。反応混合物は窒素下で一般に16-18時間煮沸され、そして生じた水は例えばデイシングスタークトラップを用いて除去される。

上記手順を用いて好ましいB単量体を合成するためには使用可能な過するモノヒドロキシ末端ポリ(低級アルキレンオキシド)の例はカルボワクタス^④350、カルボワクタス^④550、カルボワクタス^④750、カルボワクタス^④2000およびカルボワクタス^④5000(即ち、ユニオンカーバイド コーポレーションから市販されているそれぞれ約350分子量、550分子量、750分子量、2000分子量および5000分子量のメトキシポリ(エチレンオキシド)エタノール);下記実施例における単量体「B-9」の合成に関する記載のように合成された約16000分子量のポリテトラヒドロフランのモノアルコール;UCON^④LB-

285 [ユニオンカーバイド コーポレーションから市販されている約1000分子量のローブトキシポリ(プロピレンオキシド)プロパンール]; UCON^④ 50-HB 260 [ユニオンカーバイド コーポレーションから入手できる約1000分子量のローブトキシポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド) [重量比50/50]アルコール]; およびピカル(Pycal)^⑤ 94 [アトラスケミカル インダストリーズから入手できるフェノキシポリ(エチレンオキシド)、エタノール]である。

R²が水素であるB単量体は米国特許第4,126,527号に教示されているように、 α -不飽和カルボン酸またはヒドロキシアルキルエステルをモノエポキシド、ラクトンまたはそれ等混合物から選ばれた無水物と反応させることによって合成されてもよく、その米国特許は本願の参考になる。

感圧接着性共重合体の合成に使用するため好ましいB単量体は上記カルボン酸^⑥ 750のアクリレートエステルである。

感圧接着性共重合体は单一型のB単量体からなつても又は2種以上の異なるB単量体からなつてもよいことを理解すべきである。

C単量体はAおよびB単量体と共重合し得る極性単量体である。C単量体はアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、低

級アルキル置換アクリルアミド、およびN-ビニル-2-ピロリドンからなる群から選択される。適する低級アルキル置換アクリルアミドの例はメチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、およびセーブルアクリルアミドである。好ましいC単量体はアクリル酸およびアクリルアミドである。

感圧接着性共重合体は单一型のC単量体からなつてもよいし又は2種以上の異なるC単量体からなつてもよいことを理解すべきである。

感圧接着性共重合体の接着特性は共重合体の合成に使用されるA、BおよびC単量体の特異な組合せおよび相対量に依存して変動する。A、BおよびC単量体のタイプおよび量の組合せは接着剤および接着剤コーティングシート材料が指定された初期乾燥皮膚接着強さ48時間後乾燥皮膚接着強さ、および湿り皮膚接着強さを示すようなものである。従つて、得られる共重合体が必要な接着強さを示すかぎりA、BおよびC単量体のタイプのどのような組合せが使用されてもよい。量に関しては、B単量体は共重合体中の全単量体の総重量の約5~30%の量で存在し、そしてC単量体は全単量体の総重量の約0.5~30%の量で存在する。使用されるA、BおよびC単量体の具体的量は選択されたA、BおよびC単量体の特性に依存する。BおよびC単量体の量は得られる接着性共重合体が指定された接着強さを示す限り上記範囲内で変動しても

よい。A単量体の使用量は好ましくは共重合体中の全単量体の総重量の約50~95重量%であり、そして最も好ましくは全単量体の総重量の約60~80%である。BおよびC単量体に関しての好ましい量は共重合体中の全単量体の総量に対してそれぞれ約10~20%と約5~20%である。

適切なタイプの且つ適切な量のA、BおよびC単量体だけを含有する共重合体は本発明の実施において適切に機能する。しかしながら、本発明の共重合体はさらに、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ビニルアセテート等の、のような必須でない単量体を少量含有していてもよい。

また、通常の方法(例えば、共重合体の照射または少量の適切な単量体の含有を介して共重合体中に含有されている反応性官能基と架橋剤との反応)を用いて共重合体を架橋することによって共重合体の内部強度または発展性を増大させることは本発明の実施において場合によつては望ましいかも知れない。

感圧接着性共重合体は通常のラジカル重合法を用いて合成されてもよい。特に便利な一方法は次のようなものである。A、BおよびC単量体と、これ等単量体を溶解する溶剤との適当な量を密閉ボトル内で組合せせる。特に適する溶剤は酢酸エチルである。得られる接着性共重合体の分子量を制御するために遮断移動剤として作用するイソプロピルアルコールのような溶

剤も反応媒中に存在する。それから、触媒量のラジカル開始剤例えば、ジ-アゾビスイソブチロニトリルを溶液に添加する。溶液中に窒素を吹込んでボトル内の空気を排出してからボトルを密閉する。密閉されたボトルを加熱水浴中で本質的に完全な重合を行うに十分な時間タンブルする。一般に、水浴を約55°Cに保つた場合には本質的に完全な重合を行うのに十分な時間は2~4時間であることが判明した。

本発明の感圧性接着剤を塗布できる即ち本発明の感圧性接着剤コーティングシート材料を構成する支持体は医療用または外科用分野に用途を見い出している周知の支持体のいずれかである。従つて、支持体は例えば通常の不織布、織布、織物、紙、または合成フィルム支持体であつてもよい。好ましい支持体は発汗および細胞または傷の分泌液の蒸散を可能にする不織布、織布、織物等である。

支持体は接着テープ、ストリップ、傷包帯、モニタ用もしくは神経刺激用電極、或留布等として具体化される接着剤コーティングシート材料を提供する所望の形状であればよい。

感圧接着性共重合体は通常の方法によつて支持体に適用されてもよい。当業者に明らかかなように、選択される具体的方法は使用される支持体の性質に依存する。例えば、支持体が不織布である場合、支持体に接着性共重合体を適用するための適する方法は有機溶剤中の

接着性共重合体の溶液を剥離ライナー上に塗布し、その様（半乾きの）接着剤被膜に不織布支持体を貼合わせることを包含する。

特許昭60-500992 (7)

試験方法

本発明の感圧性接着剤コーティングシート材料の接着性能は次のような試験方法A、BおよびCを用いて測定される。

初期乾燥皮膚接着力（試験方法A）

試験すべき接着剤コーティングシート材料は1×3インチ（2.5×7.6cm）のストリップに切断され、ストリップは処置台上に倒位で横たわって両腕を両わきにおきそして頭を片側にまわした個体6個（即ち、無作為に選ばれた男3人と女3人）の各（乾燥）背中に適用される。各個体に対して、シート材料のストリップ3片の各々は脊柱のどちらか一方の側に適用されそしてストリップの端が脊柱に直角になるように配線される。ストリップは強力または皮膚の引張りなしで適用され、そして各ストリップ間に少なくとも1/2~1/4インチ間隔が存在する。全ストリップを配置した後、本願の参考になるプレッシャーセンシング・テープ・カウンシル・プロテヤー（Pressure-Sensitive Tape Council Brochure）第7版（1976）に載つてある明細に従つて4.5ポンドのゴムローラーを各ストリップの縦に沿つて両方向に一回約3インチ/秒の移動速度でローリングして各ストリップに対する均一な加圧を確保する。ストリップをローリングするとき、ローラーに人の圧力を適用すべきでない。

接着強さを測定するために、各ストリップは脊柱の

ラインから90°の角度で、2.5#テストラインとそのデストラインに取付けられた1インチクリップを有する通常の接着テスターによつて剥離される。クリップは骨盤から一番遠いストリップの端部に取付けられるのであるが、クリップはストリップのその端部を手で約1/2インチ持ち上げてそこにクリップを取付けることによつて取付けられる。この方位はストリップを背中の細かい毛の発育の方向に引張るよう背中の外側から出発して脊柱の方向へ剥離することを可能にする。これは個体の背中のストリップを剥離する側とは反対側に接着テスターを配置することによつて促進される。接着テスターは90°の剥離角度を保つために剥離すべきストリップと一直線に並べられ且つそれと同じ高さに置かれている。ストリップは背中に平行な面（180°）に引張り返され、そして剥離速度は6インチ（15.2cm）/分である。初期皮膚接着力を測定するため、ストリップはそれを背中へ適用してから約5分以内に剥離される。

本発明によつて許容できるシート材料は巾100mm当たり少なくとも約0.75ニュートンの平均初期乾燥皮膚接着強さを示す。

この試験方法Aに使用するため送する接着テスターの例は可動キャリッジを有する通常の電動スクリューとトランスデューサーからなる。トランスデューサーにはロードセル付属品が接続されている。

トランスデューサーに加えられた剥離力は信号変化を生じさせ、それは読み出し計器によつてストリッピング・レコーダーに記録される。

48時間後乾燥皮膚接着力（試験方法B）

試験すべき接着剤コーティングシート材料は1×3インチ（2.5×7.6cm）ストリップに切断され、ストリップは上記試験方法Aの手順に従つて6個体の（乾燥）背中に適用される。ここでは、各ストリップはその適用後約48時間後に剥離される。ストリップの剥離のために使用される手順は試験方法Aに記載されているものと同じである。

本発明に従つて許容できるシート材料は巾100mm当たり約1.2ニュートン以上の48時間後平均乾燥皮膚接着強さを示す。

湿り皮膚接着力（試験方法C）

湿り皮膚接着性能は第1図および第2図に図示されているような通常の恒温/湿チャンバーを用いて測定される。恒温/湿チャンバー10は湿り皮膚接着試験が行われる恒温/湿チャンバーとして作用する記録されたコンディショニング区面1-1、およびコンディショニング区面1-1内の温度と湿度の適切な条件を付与する恒温計を収容する圧縮板区面1-2からなる。コンディショニング区面1-1の外側にはコンディショニング区面1-1内の温度と湿度の適切な条件を保つ即座手段1-3が装備されている。即座手段1-3は成る期間に

わたりて恒温と湿度の条件を記録するためのレコーダーを包含している。湿気は圧縮區画 1, 2 内に配量された（図示されていない）電気的に加熱された水槽からコンディショニング區画 1, 1 中に導入される。コンディショニング區画 1, 1 は好ましくはメチルメタクリレートまたは他の透明材料からなるドア 1, 4 を取付けられている。ドア 1, 4 は恒温／湿チャンバー中への脚腕の通過を可能にする 2 個の枚り口 1, 5 および 1, 6 を有している。コンディショニングチャンバー 1, 1 はドア 1, 4 の反対側に位置する壁 1, 8 の外側に接着された接着テスター 1, 7 も包含し、過する一接着テスターは試験方法 A との関係で先に記載されたものである。接着テスター 1, 7 のテストライン 1, 9 は壁 1, 8 の脚 2, 0 を貫通する。排水管 2, 1 はコンディショニング區画 1, 1 内からの廻縦液を除去するために機能する。

上記のような枚り口を包含するように改変されてもよい適切な市販の恒温／湿チャンバーの例はテニイエンジニアリングインコーポレーテッド、ユニオン、N.J. から商品名「TH-10」で入手できるものである。

次に、湿り皮膚接着力を測定する方法について記述する。図示された恒温／湿チャンバーは説明のために引用されているのであって、指示された条件の恒温と湿度下で接着試験を行うことができるかぎりどのタイプの恒温／湿チャンバーを使用してもよいと云うこと

がわかる。

特表昭60-500992 (B)

試験手順のために、チャンバーを恒温 100°F および 95% 相対湿度に平衡させる。個体は水道水で前腕をぬらしてから前腕 2, 2 を枚り口 1, 5 からチャンバーの中に入れ。数分経過して湿気の容易に目に見える液が皮膚上に显示されてから、試験すべき接着剤コートシート材料の 1 x 3 インチ (2.5 x 7.6 cm) ストリング 2, 3 を枚り口 1, 6 からチャンバーの中に入れ、肘と手首のほぼ中間位置の前腕の内側の平らな部分にストリップの長さ方向を腕の長さ方向に平行にして適用する（第 1 図）。ストリップを親指でしつかり加圧して固定させる。1 分の滞留時間の後、ストリップの中間端部を 1 インチクリップ 2, 4 に連結する。そのクリップはライン 1, 9 を介して接着テスター 1, 7 に連結されている。ストリップを貼られた前腕を水平位置に保ちながら（第 2 図）、ストリップは腕の方向に平行な 180° の剥離角で 6 インチ (15.2 cm) / 分の剥離速度で剥離される。

湿り皮膚接着強さを測定するために、無作為に選択された 3 個体の各々に対して各ストリップの繰返し試験を 3 回ずつ行う。

本発明に従つて許容できるシート材料は巾 100 mm 当たり少なくとも約 2.2 ニュートンの平均湿り皮膚接着強さを示す。

試験方法 D

本発明の感圧性接着剤の接着性能は具体的な感圧性接着剤を接着剤コートシート材料に具現してから上記試験方法 A, B および C に従つて試験することによって測定される。接着剤コートシート材料は次のように作製される：

有機溶剤中の感圧性接着剤の溶液をシリコーン処理剝離紙上に塗布し、周囲条件で約 1 分間自然乾燥する。それから、この半乾きの接着剤層にホーリングスワースとボックスカンパニー、イーストワールボール、マサチューセッツ州から商品名「916」で市販されているウエーブを貼合わせる。このウエーブはラテックスペインダーで結合されているカーデンド不織布である。得られた複層品は全溶剤が蒸発してしまって 230°F (110°C) で乾燥される（約 5 分間を要する）。乾燥された接着剤被覆層は約 7.00 mm/200 mm² である。得られた接着剤コートシート材料の接着性能を上記試験方法 A, B および C に従つて試験する。

内部粘度測定

本発明の表示に由来する利点を理解するためには、共重合体の分子量と乾燥および湿り皮膚接着性能を関連づけることが必要である。比較分子量はこれ等表示に従つて製造された接着剤の希釈溶液の粘度を測定することによって求められる。

下記実施例の第 1 表と第 2 表に報告されている内部 (inherent) 粘度値は当業者に使用されている通常

の方法によつて求められた。接着剤の希釈溶液の粘度の測定は、同一条件下的対照実験と比較したときに相対分子量を明らかにする。比較値に意味があるのであって、絶対数は必要ない。実施例における内部粘度値は直立体溶液 (0.2 g/dL の重合体 / テトラヒドロフラン中) の 100% の流動時間を測定するために 25°C に加熱された水浴中のキャノン - フェンスケ #50 粘度計を用いて得られた。実施例および比較のための対照例は同じ条件下で行われた。たゞさわつた試験手順および使用された装置は テキストブック・オブ・ポリマー・サイエンス、F.W. ピルマイヤー著、ウイレイ・インターサイエンス発行、第 2 版、1971 年のなかの直立体類およびその特徴、希釈溶液粘度および分子サイズ、第 84 頁および第 85 頁に詳しく説明されている。

実施例

次の詳細な記述は種々の B 単體の例示的製造と、種々の A, B および C 単體によって合成された種々の感圧接着性共重合体の例示的製造を包含するものである。

B 単體の製造

「B-1」～「B-9」として同定されている B 単體は次のように製造される。

単體「B-1」

平均約 7 個の反復エトキシ単位を有するポリエーテ

ルのアクリレートエスチルは次のように合成された
由気搅拌器とディーンスタークランプを具備した
1000ml丸底フラスコに144g(0.4モル)のカルボンクス^④ 350ml[ユニオンカーバイドコードボレー
ーションから入手できる分子量約350のメトキシボリ(エチレンオキシド)エタノール]、36g(0.5
モル)のアクリル酸、9.6gのp-トルエンスルホン
酸、0.15gのフェノチアジン、および160gのトル
エンを加えた。混合物を窒素流の下で攪拌しながら
1.6時間還流し、その間に約9mlの水がディーンスター
クランプ中に集まつた。混合物を室温に冷却し、
それに10.5gの水酸化カルシウムを加えた。混合物
を2時間攪拌し、その後それを「スーパーセル」(ジ
ヨンズ・マンギル、セライト部門から入手できる高
純度の無定形珪藻シリカ)によつてろ過した。そのよ
うにして得られたろ液を回転蒸発させて、本発明の感
圧接合性共重合体の合成に使用される固体物164.2
g(98.2%収率)を得た。この固体は後で下記実施
例に記載されているように共重合体の合成に使用され
た。

単量体「B-2」

平均約1.2個の反復エトキシ単位を有するポリエ
チルのアクリレートエスチルは次のように合成された。
上記タイプのフラスコに211.2g(0.4モル)の
カルボンクス^④ 550ml[ユニオンカーバイドコードボ
レー

特許昭60-500992(9)

ーションから入手できる分子量約550のメトキシ
ボリ(エチレンオキシド)エタノール]および211.2
gのトルエンを加えた。混合物を窒素流の下で1.5時
間還流して溶解されていた酸素を除去した。それから
この溶液に3.8g(0.5モル)のアクリル酸、
0.16gの硝酸末および9.2gのp-トルエンスルホ
ン酸を加えた。得られた混合物を窒素流の下で攪拌し
ながら1.6時間還流して生じた水はディーンスター
クランプに集められた。混合物を室温に冷却し、それ
に10gの水酸化カルシウムを加えた。混合物を2時
間攪拌してから「スーパーセル」によつてろ過した。
ろ液にヒドロキノンのモノエチルエーテル0.5gを加
え、回転蒸発によつて溶剤を除去して白色固体を得
た。この固体は後で下記実施例に記載されているよう
に共重合体の合成に使用された。

単量体「B-3」

平均約1.6個の反復エトキシ単位を有するポリエ
チルのアクリレートエスチルは次のように合成された。
288g(0.4モル)のカルボンクス^④ 750
[ユニオンカーバイドコードボレーーションから入手でき
る分子量約750のメトキシボリ(エチレンオキシド)
エタノール]を上記タイプのフラスコ中で溶解した。
そのフラスコにトルエン288gを加え、その溶液を
窒素流の下で攪拌しながら2時間還流した。それから
この溶液に3.8g(0.5モル)のアクリル酸、9.2

gのp-トルエンスルホン酸、および0.16gの硝酸
末を加えた。それから、得られた混合物を還流し、水
酸化カルシウムで処理し、そしてろ過した。それ等は
全て上記単量体「B-2」の合成の手順に従つた。そのよ
うにして得られた淡黄色のろ液にヒドロキノンの
モノエチルエーテル0.06gを加えた。このろ液のア
リコートは後で下記実施例に記載されているように成
る共重合体の合成に使用された。

いくつかの事例では、単量体「B-3」はまた単量
体を単量体「B-2」の合成に用いる記載のように回
転蒸発によつて溶剤から単離すること以外は上記手順
に従つて製造された。この固体は後で下記実施例に記
載されているように成る共重合体の合成に使用された。
単量体「B-4」

平均約1.6個の反復エトキシ単位を有するポリエ
チルのメタクリレートエスチルは次のように合成され
た。

288g(0.4モル)のカルボンクス^④ 750を
上記タイプのフラスコ中で溶解した。それから、その
フラスコにトルエン288gを加え、得られた溶液を
窒素流の下で攪拌しながら1.5時間還流した。この溶液
に4.04g(0.5モル)のメタクリル酸、9.2gの
p-トルエンスルホン酸および0.16gの硝酸末を加
えた。それから、得られた混合物を還流し、水酸化カル
シウムで処理し、そしてろ過した。それ等は全て上

記単量体「B-2」の合成手順に従つた。そのよ
うにして得られた淡黄色のろ液にヒドロキノンのモノメチ
ルエーテル0.08gを加えた。このろ液のアリコート
は後で下記実施例に記載されているように共重合体の
合成に使用された。

単量体「B-5」

平均約4.5個の反復エトキシ単位を有するポリエ
チルのアクリレートエスチルは次のように合成された。
上記タイプのフラスコに144g(0.072モル)
カルボンクス^④ 2000ml[ユニオンカーバイドコード
ボレーーションから入手できる分子量約2000のメト
キシボリ(エチレンオキシド)エタノール]、6gの
p-トルエンスルホン酸、0.1gのフェノチアジン、
および160gのトルエンを加えた。その混合物を窒
素流の下で攪拌しながら1.6時間還流して生じた水は
ディーンスタークランプ中に集められた。混合物を
40℃に冷却した。それから1日gの水酸化カルシウ
ムを加え、混合物を2時間攪拌した。40℃に包めた
後、混合物を「スーパーセル」によつてろ過し、そして
2mlのヘブタンに滴加して白色粉末を得た。この粉
末は後で下記実施例に記載されているように共重合体
の合成に使用された。

単量体「B-6」

平均約1.14個の反復エトキシ単位を有するポリエ
チルのアクリレートエスチルは次のように合成され
た。

た。

上記タイプのフラスコに 144 g (0.03 モル) のカルボウクス ^⑤ 5000 [ニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約 5000 のメトキシポリ (エチレンオキシド) エタノール] 、 20 g (0.3 モル) のアクリル酸、 6 g のロートルエンスルホン酸、 0.1 g のフェノチアジン、および 160 g のトルエンを加えた。得られた混合物を遮流し、水酸化カルシウムで処理し、そしてろ過し、そして得られたろ液をヘプタンに添加した：それ等は水酸化カルシウムを 10 g ではなく 6.5 g 使用した以外は全て上記单量体「B-5」の合成手順に従つた。その得られた粉末は後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

单量体「B-7」

平均約 17 個の反復プロポキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエスチルは次のように合成された。

上記タイプのフラスコに 205.4 g (0.2 モル) の UCON ^⑤ LB 285 [ニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約 1000 のロープトキシポリ (プロピレンオキシド) プロパンオール] 、 24.1 g (0.3 モル) のアクリル酸、 6.6 g のロートルエンスルホン酸、 0.72 g の鋼粉末、および 288 g のトルエンを加えた。混合物を密閉流の下で攪拌しながら 16 時間遮流し、その間に約 3.6 ml の水がディーンス

モル) のアクリル酸、 6.7 g のロートルエンスルホン酸、 0.73 g の鋼粉末および 288 g のトルエンを加えた。混合物を密閉流の下で攪拌しながら 16 時間遮流し、その間に約 4 ml の水がディーンスタークトラップ中に集まつた。それから、混合物を室温に冷却し、それに水酸化カルシウム 7.3 g を添加した。その盛つた白色溶液を室温で 2 時間攪拌してから「スーパーセル」でろ過して 454 g の透明な淡緑色のろ液を得た。ろ液はヒドロキノンのモノメチルエーテル 0.09 g を添加してから 3 日間冷凍下に保存した。その後、そのろ液は予め瓶で処理された 10 g のアンバーライト ^⑤ IR-120 イオン交換樹脂 (ローム & ハースから入手できる) を含有するカラムに通された。そうして得られた淡黄色のろ液から十分な溶剤を除去して 9.27 g 固形分溶液を得た。この溶液のアリコートは後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

单量体「B-9」

平均約 222 個の反復テトラメチレンオキシド単位を有するポリエーテルのアクリレートエスチルは次のように合成された。

冷却器、温度計および密閉入口を装備され火炎乾燥された 1000 ml の三口フラスコに 300 g のテトラヒドロフランと 52 g のシクロヘキサンを加え、得られた混合物はフラスコを氷水浴中に置くことによつて

特表昭 60-500992(10)

ターキトラップ中に集まつた。それから、その混合物を室温に冷却し、それに 7.2 g の水酸化カルシウムを添加した。得られた盛つた白色混合物を室温で 1 時間攪拌している間にそれは淡青色に変わつた。さらに 2 g の水酸化カルシウムを添加し色変化のないことを観察し、混合物をさらに 1.5 時間攪拌した。混合物を「スーパーセル」によつてろ過して透明なエメラルドグリーンのろ液を得、それにヒドロキノンのモノメチルエーテル 0.09 g を添加した。ろ液は 2 日間冷凍下に保存した後、予め瓶で処理されたアンバーライト (Amberlite) ^⑤ IR-120 イオン交換樹脂 (ローム & ハースから入手できる) を含有するカラムに通された。そうして得られた淡黄色のろ液から十分な溶剤を除去して 9.15 g 固形分溶液を得た。この溶液のアリコートは後で下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

单量体「B-8」

平均約 20 個の反復エトキシ/プロポキシ単位を有するポリエーテルのアクリレートエスチルは次のように合成された。

上記タイプのフラスコに 208.4 g (0.2 モル) の UCON ^⑤ 50-HB 260 [ニオンカーバイドコーポレーションから入手できる分子量約 1000 のカープトキシポリ (エチレンオキシド/プロピレンオキシド) [重量で 50/50] アルコール] 、 24.5 g (0.3

約 10 °C に冷却された。その冷却混合物にメチルトリフルオロメチルスルホネート 4.9 g を乾燥注入器によつて添加した。それから、その混合物を 20 ± 4 °C に温めてその温度に約 5.5 時間保つた。

上記のようにして得られたポリテトラヒドロフランポリマー含有混合物をアクリル酸 2.2 g (0.02987 モル) 、無水炭酸アンモニウム 2.9 g およびエタノール 80 g の混合物へ添加した。その混合物を一晩攪拌した様に、それに 300 g のヒドロキシ形態のアンバーライト ^⑤ IR-402 (ローム & ハースから入手できる) を添加した。それから、その混合物をブリーダー扉戸とホワイトマンろ液 N 4 によつてろ過した。得られたろ液は回転蒸発によつて約 70 g 固形分に濃縮された。そのようにして得られた溶液に 0.2 g のフェノチアジンを添加してから、その溶液をオープン内で乾燥して固体を得た。その固体は下記実施例に記載されているように共重合体の合成に使用された。

実施例 1 ~ 45

指示された A、B および C 单量体の指定された量 (第 1 表) からなる本発明の感圧接着性共重合体は次のように合成された：

4 オンスのガラスびんに指定された A、B および C 单量体の指定された量 (重量による) ; 40 重量 % 固形分 (実施例 29、30 および 33) または 50 重量 % 固形分 (実施例 1 ~ 28、31 ~ 32 および 34 ~

35) どちらかの溶被を与える指定溶剤ブレンドの量(重量による); および、A、BおよびC単量体と溶剤ブレンドの総重量に対して0.2重量% (実験例1~7および24)または0.3重量% (実験例8~23および25~45)どちらかの量の、d-アセビスイソブチロニトリルを加えた。前記の通り単量体「B-4」、「B-7」および「B-8」はトルエン中の溶被として種々の反応混合物の他の成分へ添加されたので、それ等は単量体を含有するそれ等反応混合物中には指定量のトルエンが導入された。単量体「B-3」に關しても指定されている場合にはやはりそうである。他の場合にはいずれも反応媒体は酢酸エチルとイソプロピノールだけを含有していた。溶被中に酸素を吹込むことによってびんをバージしてびんから空気を除去した。それからびんを密封し、そして55℃に保たれた水浴中で24時間タンブルした。それから、それぞれの感圧接着性共重合体の溶被は下記のように支持体上に被布された。

上記のように合成され(そして第1表に記載された)た種々の感圧接着性共重合体からなる本発明の接着剤コーティングシート材料は次のように作製された:

それぞれの感圧接着性共重合体の溶被をシリコーン処理剤離紙上に被布し、周囲条件下で1分間自然乾燥した。それから、その半乾きの接着剤被膜に、アクリルラテックスペイントで接合されたレーヨンステー

特許昭60-500992(11)

アルファイバーの通常の不織布を貼り合わせた。得られた接着物は全溶剤が蒸発するまで230°Fで自然乾燥された。乾燥された接着剤被膜量は約700mg/200cm²であった。

本発明の得られた接着剤コーティングシート材料は前記の試験方法A、BおよびCに従って試験され、その実験結果は第1表に列挙されている。これ等接着剤コーティングシート材料はいずれも初期乾燥皮膚接着性能、4.8時間後の乾燥皮膚接着性能、および強り皮膚接着性能の面で適しており、そして皮膚刺激は認められなかつた。第1表には各共重合体の内部粘度(前記のように測定された)も列挙されている。

実験例	共重合体組成			溶被比			溶被量(重量%)			接着力		
	単量体			単量体			酢酸イソプロトール			内部初期乾燥皮膚接着力		
	A	B	C	A	B	C	エチルバノール	エント	エン	粘度	接着力	粘度
1	10A EDA ₆ ^a	AA	90 5 5	90	10	0	0.69	9.2	8.6	3.7		
2	10A EDA ₄ ^a	AA	80 10 10	85	17	0	0.68	3.8	6.6	5.0		
3	10A "B-1" ^a	AA	80 5 15	81	19	0	0.73	1.2	2.3	3.6		
4	10A "B-1" ^a	AA	80 10 10	77	23	0	0.76	5.4	4.7	3.1		
5	10A "B-1" ^a	AA	70 10 20	72	28	0	0.86	1.0	2.6	3.8		
6	10A "B-1" ^a	AA	70 20 10	58	42	0	0.76	4.3	5.8	2.4		
7	10A "B-1" ^a	AA	60 20 20	48	52	0	0.75	0.8	1.2	3.7		
8	10A EDA ₁₀ ^a	AA	80 10 10	85	15	0	0.73	4.8	6.9	5.8		

実験例	共重合体組成			溶被比			溶被量(重量%)			接着力		
	単量体			単量体			酢酸イソプロトール			内部初期乾燥皮膚接着力		
	A	B	C	A	B	C	エチルバノール	エント	エン	粘度	接着力	粘度
9	10A "B-2" ^a	AA	70 20 10	80	20	0	0.73	7.0	4.9	2.6		
10	10A "B-3" ^a	AA	90 5 5	90	10	0	0.86	9.8	6.3	2.5		
11	10A "B-3" ^a	AA	80 5 15	85	15	0	0.77	1.8	4.5	2.4		
12	10A "B-3" ^a	AA	73 10 17	83	17	0	0.71	1.1	5.6	4.6		
13	10A "B-3" ^a	AA	73 15 12	83	17	0	0.70	4.0	7.1	3.5		
14	10A "B-3" ^a	AA	70 15 15	75	25	0	0.85	2.9	5.9	4.5		
15	10A "B-3" ^a	AA	70 10 20	85	15	0	0.79	1.1	2.7	4.1		
16	10A "B-3" ^a	AA	70 20 10	72	28	0	0.68	5.2	4.0	2.4		

第 1 頁

第 1 頁

共重合体組成 (重量%)	单量体比			溶剤比		接着力能 (ニュートン/100mm巾)	
	A	B	C	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
初期乾燥皮膚							
48時間後							
実験例	A	B	C	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)
3.3	10A:nBA "B-3"	AA	35:35:15:15	70	30	0	0.75:2.0
3.4	DMA "B-3"	AA	70	20:10	50	0	0.68:3.9
3.5	10A "B-3"	MAA	70	15:15	75	25	0.89:0.85
3.6	10A "B-3"	MAA	80	15:5	53:2	35	1.18:0.65
3.7	10A "B-3"	MCH	85	10:5	90	10	0.80:2.6
3.8	10A "B-3"	ACM	79	15:6	90	10	0.90:1.6
3.9	10A "B-3"	ACM	82	15:3	90	10	0.91:6.6
4.0	10A "B-3"	ACM	94	5:1	92	8	0.69:1.7

共重合体組成 (重量%)	单量体比			溶剤比		接着力能 (ニュートン/100mm巾)	
	A	B	C	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
初期乾燥皮膚							
48時間後							
実験例	A	B	C	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)
4.1	10A "B-3"	t-BAM	80:15:5	53:2	35	11.8:0.73	2.0
4.2	10A "B-3"	ACM	89:8:3	92	8	0:0.83	8.6
4.3	10A "B-3"	ACM	85:10:5	90	10	0:0.80	7.2
4.4	10A "B-3"	ITAC	80:15:5	41:7	45	13.3:0.68	4.3
4.5	10A "B-3"	NVP	60:10:30	85	15	0:0.90	2.4

共重合体組成 (重量%)	单量体比			溶剤比		接着力能 (ニュートン/100mm巾)	
	A	B	C	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
初期乾燥皮膚							
48時間後							
実験例	A	B	C	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)
4.6	10A "B-3"	AA	68:19:13	80	20	0:0.70	5.4
4.7	10A "B-3"	AA	66:17:17	80	20	0:0.77	1.3
4.8	10A "B-3"	AA	60:20:20	60	40	0:0.63	1.5
4.9	10A "B-3"	AA	50:25:25	65	35	0:0.61	1.4
5.0	10A "B-3"	AA	70:15:15	85	15	0:0.79	0.8
5.1	10A EOMA ⁵	AA	80:10:10	90	10	0:0.83	1.6
5.2	10A EOMA ⁵	AA	80:10:10	80	20	0:0.85	3.6
5.3	10A EOMA ⁵	AA	80:10:10	90	10	0:0.81	1.7
5.4	10A "B-9"	AA	80:10:10	90	10	0:0.81	3.5

第 1 頁

第 1 頁

共重合体組成 (重量%)	单量体比			溶剤比		接着力能 (ニュートン/100mm巾)	
	A	B	C	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
初期乾燥皮膚							
48時間後							
実験例	A	B	C	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)
4.1	10A "B-5"	AA	70:15:15	40	60	0:0.74	2.1
4.2	10A "B-5"	AA	70:15:15	65	35	0:0.72	1.7
4.3	10A "B-5"	AA	70:15:15	85	15	0:0.90	1.3
4.4	10A "B-7"	AA	70:15:15	70	30	0:0.76	1.2
4.5	10A EOMA ⁵	AA	70:15:15	40	60	0:0.66	1.8
4.6	10A "B-4"	AA	70:15:15	47.5	45	0:0.70	3.5
4.7	10A "B-3"	AA	70:15:15	85	15	0:0.84	1.4
4.8	n-BK "B-3"	AA	70:15:15	28.2	60	11.8:0.76	2.2

共重合体組成 (重量%)	单量体比			溶剤比		接着力能 (ニュートン/100mm巾)	
	A	B	C	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
初期乾燥皮膚							
48時間後							
実験例	A	B	C	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)	单量体 (重量%)
4.9	10A "B-5"	AA	68:19:13	80	20	0:0.70	5.4
5.0	10A "B-3"	AA	66:17:17	80	20	0:0.77	4.0
5.1	10A "B-3"	AA	60:20:20	60	40	0:0.63	4.4
5.2	10A "B-3"	AA	50:25:25	65	35	0:0.61	3.7
5.3	10A EOMA ⁵	AA	70:15:15	85	15	0:0.79	0.8
5.4	10A EOMA ⁵	AA	80:10:10	90	10	0:0.83	1.6
5.5	10A "B-4"	AA	80:10:10	80	20	0:0.85	4.0
5.6	10A "B-3"	AA	70:15:15	85	15	0:0.84	6.3
5.7	n-BK "B-3"	AA	70:15:15	28.2	60	11.8:0.76	4.7

特許登録 60-500992 (12)

- a サルトマーカンパニー、ウエストテエスター、P.A. から商品名「S.R.-256」で入手できる2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート
- b モノマー-ポリマーをジヤツクラボラトリーズインコーポレーテッド、トレボウス、P.A. から商品名「M8816」で入手できるメトキシポリ(エチレンオキシド)アクリレート
- c ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリントン、P.A. から商品名「M16664」で入手できる200ドルトンのメトキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート
- d ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリントン、P.A. から商品名「M16665」で入手できる400ドルトンのメトキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート
- e ポリサイエンスインコーポレーテッド、ワーリントン、P.A. から商品名「M16712」で入手できるヒドロキシポリ(エチレンオキシド)メタクリレート

略語：

IOA = イソオクチルアクリレート
 AA = アクリル酸
 D-BA = D-ブチルアクリレート
 LMA = ラクリルメタクリレート
 MAA = メタクリル酸

各共重合体は実施例1～45に記載されているタイプの不織ウエーブに実施例1～45の手順に従つて適用された。

得られた共重合体コーティングシート材料は試験方法A、BおよびCに従つて試験され、その実験結果は第2表に列挙されている。第2表にはやはり各共重合体の内部粘度(前述のように測定された)が列挙されている。

特許昭60-500992(13)

MACH = メタクリルアミド

t-BAM = t-ブチルアクリルアミド

ACM = アクリルアミド

ITAC = イタコン酸

NVP = N-ビニル-2-ピロリドン

2-EHA = 2-エチルヘキシルアクリレート

比較例46～74

指定されたAおよびC単量体または指定されたA、BおよびC単量体の指定量(第2表)からなる感圧接着性共重合体は次のように合成された：

4オンスのガラスびんに指定量(重量による)のAおよびC単量体、またはA、BおよびC単量体；40重量%固形分(実施例70)または50重量%固形分(実施例46～69および71～74)どちらかの溶媒を与える指定溶剤ブレンドの量(重量による)；および0.2重量%(実施例48～52)または0.3重量%(実施例46～47および53～74)どちらかの量の、D-アブピスイソブチロニトリルを加えた。指定されたいくつかの事例ではやはり、単量体「B-3」がトルエン中の溶媒として反応混合物の他の成分へ添加されたので、単量体「B-3」を含有するそれ等反応混合物中には指定量のトルエンが導入されていた。それから、実施例1～45に記載されているようにびんをバージし、密封し、そしてタンブルしてそれぞれの共重合体の溶媒を得た。

実施例	A	B	C	単量体	単量体 (重量%)	単量体 (重量%)	接着力		接着力		(ニュートン/100mm ²)	
							初期接着強度		初期接着強度			
							内部接着強度	皮膚接着強度	内部接着強度	皮膚接着強度		
48時間後												
46	IOA	--	AA	90	--	10	93	7	0	0.85	1.9	
47	IOA	--	AA	80	--	20	90	10	0	0.82	0	
48	IOA "B-1"	--	90	10	--	83	17	0	0.74	0.91	極度に低い内部強度	
49	IOA "B-1"	--	80	20	--	72	28	0	0.91	0.72	極度に低い内部強度	
50	IOA "B-1"	AA	90	5	5	86	14	0	0.72	4.6	2.9	

第 2 表

実験例	共重合体組成						溶剤比						接着力								
	単量体			単量体			単量体			単量体			単量体			溶剤比					
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	(重量%)	(重量%)				
48時間後																					
6.5	10A "B-3"	AA	80 15 5	82	18	0 0.84	5.2	4.7	2.1	5.1	10A "B-1"	AA	80 15 5	72	26	0 0.76	3.4	1.8	1.1		
6.6	10A EOHA ₂₂ ^b	AA	70 15 15	83	17	0 0.97	1.6	2.8	1.0	5.2	10A "B-1"	AA	70 15 15	63	37	0 0.76	2.2	3.4	1.5		
6.7	10A EOHA ₂₂ ^b	AA	80 10 10	88	12	0 0.99	3.8	4.9	0.6	5.3	10A EOHA ₁₀ ^b	AA	70 10 20	85	15	0 1.10	乾燥皮膚に対する 接着力	接着力なし	6.1		
6.8	10A EOHA ₆ ^c	AA	70 15 15	65	35	0 0.78	1.4	2.8	2.0	5.4	10A EOHA ₁₀ ^b	AA	70 23 7	75	25	0 0.63	3.1	5.3	1.1		
6.9	1-Bu "B-3"	--	95	5	--	90	10	0 0.84	6.8	7.2	1.2	5.5	10A EOHA ₁₀ ^b	AA	60 20 20	70	30	0 0.77	0.6	1.2	6.0
7.0	MA "B-3"	AA	70 15 15	65	35	0 0.74	感圧性接着剤でない	5.6	10A "B-2"	AA	90 5 5	92	8	0 0.88	9.5	5.1	2.1				
7.1	n-Bu "B-3"	AA	73 15 12	28	60	12 0.70	3.7	7.7	1.5												

第 2 表

実験例	共重合体組成						溶剤比						接着力							
	単量体			単量体			単量体			単量体			単量体			溶剤比				
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	(重量%)	(重量%)			
48時間後																				
7.2	10A "B-3"	ITAC	80 10 10	92	8	0 0.84	1.6	6.2	1.1	5.7	10A "B-2"	AA	80 10 10	83	17	0 0.72	3.0	4.5	1.9	
7.3	10A "B-3"	VOAC	65 15 20	48	40	12 0.65	程度に軟かくて糸をひく混合体	5.8	10A "B-2"	AA	80 15 5	85	15	0 0.80	3.8	2.4	1.8			
7.4	10A "B-3"	VOAC	75 15 10	53	35	12 0.72		5.9	10A "B-2"	AA	80 5 15	87	13	0 0.76	2.3	3.6	2.0			
7.5	10A "B-3"	ITAC	80 10 10	92	8	0 0.84	1.6	6.2	1.1	6.0	10A "B-2"	--	80 20 --	86	14	0 0.78	0.8	0.3	1.3	
7.6	10A "B-3"	AA	70 10 20	81	19	0 0.72	0.7	1.6	4.0	6.1	10A "B-2"	AA	70 10 20	81	19	0 0.72	0.7	1.6		
7.7	10A "B-3"	ITAC	75 15 10	53	35	12 0.72		6.2	10A "B-2"	AA	70 15 15	78	22	0 0.85	2.6	3.6	1.9			
7.8	10A "B-3"	AA	80 10 10	80	20	0 0.90	4.1	4.2	1.9	6.3	10A "B-2"	AA	60 20 20	70	30	0 0.73	2.1	2.0		
7.9	10A "B-3"	AA	80 10 10	80	20	0 0.90	4.1	4.2	1.9	6.4	10A "B-3"	AA	80 10 10	80	20	0 0.90	4.1	4.2	1.9	

第 2 表

実験例	共重合体組成						溶剤比						接着力						
	単量体			単量体			単量体			単量体			単量体			溶剤比			
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	(重量%)	(重量%)		
48時間後																			
4.5	10A "B-1"	AA	80 15 5	72	26	0 0.76	3.4	1.8	1.1	5.1	10A "B-1"	AA	80 15 5	72	26	0 0.76	3.4	1.8	1.1
4.6	10A "B-1"	AA	70 15 15	63	37	0 0.76	2.2	2.2	3.4	5.2	10A "B-1"	AA	70 15 15	63	37	0 0.76	2.2	2.2	3.4
4.7	10A "B-1"	AA	70 10 20	85	15	0 1.10	乾燥皮膚に対する 接着力	接着力なし	接着力なし	5.3	10A "B-1"	AA	70 10 20	85	15	0 1.10	乾燥皮膚に対する 接着力	接着力なし	接着力なし
4.8	10A "B-1"	AA	70 23 7	75	25	0 0.63	3.1	5.3	1.1	5.4	10A EOHA ₁₀ ^b	AA	70 23 7	75	25	0 0.63	3.1	5.3	1.1
4.9	10A "B-1"	AA	60 20 20	70	30	0 0.77	0.6	1.2	6.0	5.5	10A EOHA ₁₀ ^b	AA	60 20 20	70	30	0 0.77	0.6	1.2	6.0
5.0	10A "B-1"	AA	90 5 5	92	8	0 0.88	9.5	5.1	2.1	5.6	10A "B-1"	AA	90 5 5	92	8	0 0.88	9.5	5.1	2.1

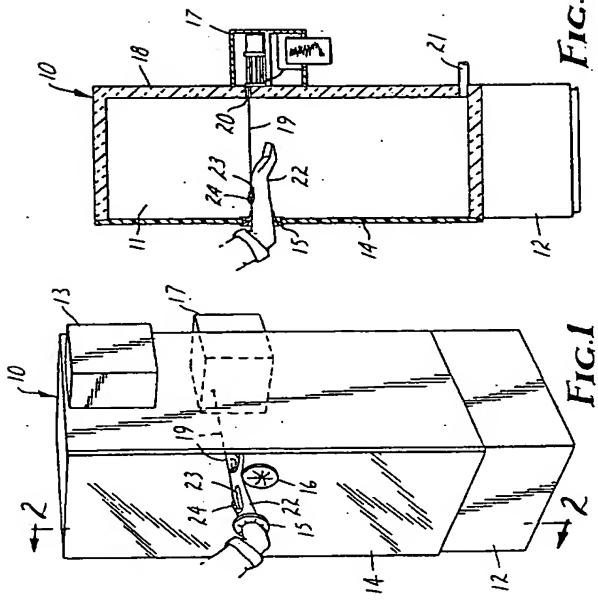


FIG. 2

FIG. I

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 84/00506 (SA 6997)

This Annex lists the patent family members, relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/08/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4077926	07/03/78	None	
FR-A- 2178760	16/11/73	HL-A- 7204517 DE-A- 2216260 CB-A- 1381185 CH-A- 581673	09/10/72 02/11/72 22/01/75 15/11/76
DE-A- 1934710	29/01/70	HL-A- 6910564 FR-A- 2012584 CB-A- 1280631 US-A- 3645835 CH-A- 526306 BE- 735782 SE- 127878 SF-B- 377887	09/07/70 20/03/70 05/07/72 29/02/72 29/09/72 08/01/70 03/02/73 06/08/75
US-A- 3121021		None	
US-E- 24906		None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)